

(51)Int.Cl ⁵	ID Code	Office control number	FI	Location to show technology
C08G 59/40	NKK	8416-4J		
	NJL	8416-4J		
B01J 13/02		6345-4G	B01J 13/02	L
		6345-4G		B

Examination request: has not been requested
Number of claims: 3 (total 5 pages)
Continued to last page

(21) Application number:
Patent Application Hei 5-165049
(22) Date of filing:
Heisei 5th year (1993) June 11
(31) Priority Right Claim No.
Patent Application Hei 4-191348
(32) Priority Date
Heisei 4th year (1992) June 26
(33) Priority Right claiming country
Japan (JP)

(71) Applicant: 000004086
NIPPON KAYAKU CO., LTD.
1-11-2 Fujimicho, Chiyodaku
Tokyo
(72) Inventor: Mori, Tetsu
239 Iwabanacho, Takasakishi, Gunma
Prefecture
(72) Inventor: Noji, Minoru
2-11-6 Shiroyamacho, Takasakishi,
Gunma Prefecture

(54) [Title of the invention] A microcapsule type curing promoter, an epoxy resin composition containing the promoter and a cured product.

(57) [Summary]

[Constitution] An epoxy resin composition of which essential components are, a microcapsule type phosphoric curing promoter wherein core material is phosphoric curing promoter and a material of shell wall which encapsulates the core material is composed of a polymer of which major polymerization component is ethylenic monomer; an epoxy resin and a curing agent, and a cured product.

[Effect] Since epoxy resin composition which contains microcapsule type, phosphoric curing promoter of this invention can achieve preservation in one solution at

ordinary temperature, curing performance when heated and physical property of hardened product at a high level, it can be applied in painting, electrical, civil engineering and adhesive field. Furthermore, the microcapsule type phosphoric curing agent can be applied to urethane resin and silicone resin as well.

[Claims]

[Claim 1] Microcapsule type phosphoric hardening promoter composed of polymer of which major component is ethylene type monomer which encapsulates the core material which is phosphoric type curing promoter.

[Claim 2] Epoxy resin composition characterized by having epoxy resin, curing agent and microcapsule type phosphoric curing promoter described in Claim 1 as essential components.

[Claim 3] Cured product of the epoxy resin composition described in Claim 2.

[Detailed Explanation of the invention]

[0001]

[Application field in the industry] This invention relates to a microcapsule type curing promoter, an epoxy resin composition and a cured product which contain microcapsule type phosphoric curing promoter, having an excellent preserving property in one part solution at ordinary temperature and physical property.

[0002]

[Conventional technology] Two part type heat curing resin which initiates curing by mixing a primary ingredient and a secondary ingredient, which is represented by such as epoxy resin, has an excellent reactivity and a balanced physical property. Therefore, it has been applied in a wide range of field such as a coating field in automobile and cans, an electrical field such as shielding material and a layering plate and a field of adhesive. However, the curing starts easily by a contact of the primary and secondary materials, it is stored by a method of two part, separation type solutions at ordinary temperature or a method of one part type under refrigeration (freezing). In the method which stores by two solutions-separated type at ordinary temperature, handling is cumbersome because a required volume has to be measured immediately before the use and mixed. On the other

hand, a method of preserving in one part at low temperature has a disadvantage in regards to the cost for storage.

[0003] Therefore, epoxy resin which can be stored at ordinary temperature has been in demand for a long time, and various methods have been considered. Among all, a method in which one element of the composition is made into microcapsule to achieve one part type storage at ordinary temperature is promising. For example, as disclosed in Patent Publication Hei-3-182520, a method to turn curing agent into microcapsule has been adopted.

[0004]

[Problems to be solved by the invention]

When making such as amine group curing agents into microcapsule, the one which has high solubility with water does not have stability in dispersion system in manufacturing the microcapsule, and stable capsules having high concentration can not be obtained easily. Therefore, even the storage of one part at ordinary temperature is achieved, amount of capsules added to the resin composition has to be increased and there is a strong effect of the capsule film material to the physical property of cured product. Presently, there is no epoxy resin which satisfies three factors of one part storage at ordinary temperature, curing property when heated and used and physical property of cured product.

[0005]

[Method to solve problem] This invention was realized to solve such problems and since a phosphoric curing promoter having relatively small solubility to water is chosen as a core material, the microcapsule which has high concentration of curing promoter can be obtained stably. According to this fact, one part storage (Some epoxy resins and curing agents have high softening points and are in solid form at ordinary temperature, here, the mixture of epoxy resin and curing agent and curing promoter is called

as "one part" without discriminating the solid and liquid), curing performance when heated and used, and physical property of cured product can be achieved at a high level. This means that this invention relates to an epoxy resin composition of which essential components are, (1) a microcapsule type phosphoric curing promoter wherein core material is phosphoric curing promoter and a material of shell wall which encapsulates the core material, is a microcapsule type phosphoric curing promoter composed of a polymer of which major polymerization component is ethylenic monomer; (2) epoxy resin and curing agent and epoxy resin composition of which essential component is microcapsule type phosphoric curing promoter described in above (1), and (3) cured product of epoxy resin described in above (2).

[0006] In this invention, examples of phosphoric curing promoter which is turned into microcapsule are organic phosphine compound such as primary phosphine, secondary phosphine and tertiary phosphine, more concretely, ethyl phosphine, alkyl phosphine such as propyl phosphine, phenyl phosphine, dimethyl phosphine, diethyl phosphine, dipropyl phosphine, dialkyl phosphine such as diamyl phosphine, diphenyl phosphine, methyl phenyl phosphine, ethyl phenyl phosphine, trimethyl phosphine, triethyl phosphine, tributyl phosphine, trialkyl phosphine such as trioctyl phosphine, tricyclohexyl phosphine, triphenyl phosphine, alkyl diphenyl phosphine, dialkyl phenyl phosphine, tribenzyl phosphine, tritolyl phosphine, p-styryl phosphine, tris(2,6-dimethoxy phenyl) phosphine, tri-4-methyl phenyl phosphine, tri-4-methoxy phenyl phosphine, tri-2-cyano ethyl phosphines,

[0007] phosphine alkane compound such as bis(diphenyl phosphine)methane, 1,2-bis(diphenyl phosphine)ethane, 1,4-(diphenyl phosphine) butane and addition-

ally, triphenyl phosphine-triphenyl borane, tetraphenyl phosphonium-tetra phenyl borate and examples are not limited to those listed.

[0008] For ethylene type monomer used to manufacture a polymer which is a material for film (component of shell wall) for microcapsule, examples are (metha) acrylic group monomer such as acrylate ester, methacrylate ester, itaconic acid ester and crotonic acid ester (for those esters, alkyl ester of carbon number 1 to 8 and the one of which alkyl group of this alkyl ester has a substituent such as phenyl are listed), and additionally, monofunctional monomers such as styrene, α -methyl styrene, vinyl chloride, vinylidene chloride, acrylonitrile, methacrylonitrile and vinyl acetate and multifunctional monomers such as ethylene glycol di-(metha)acrylate, polyethylene glycol di(metha)acrylate, divinyl benzene, bisphenol A-di(metha)acrylate, methylene bis (metha) acrylamide.

[0009] More than two kind of monomers are normally used together in order to obtain desired characteristic. It is especially preferable to add partly multi functional monomer to mono-functional monomer and crosslink. The amount to be used in this case, 50 to 95 weight % of mono functional monomers and 5 to 50 weight % multi functional monomers are preferable. Also, ethylene type monomer is preferably used at the rate of 1 to 49 weight parts, more preferably 1 to 19 weight parts.

[0010] Although several kinds of manufacturing method of microcapsule are listed, normal suspension polymerization method or emulsifying polymerization method can be adopted. Concretely, phosphoric curing promoter, monomer and polymerization initiator are pre-mixed and made into a hydrophobic capsule material and added to aqueous medium mixed with dispersant, electrolyte and inorganic fine powder as needed and stirred and dispersed particles are obtained. The number of rotation of

mixing blade and the adding volume of dispersant (stabilizer) are adjusted so that the average diameter of microcapsule becomes to be 0.1 to 500 μm , more preferably 1 to 100 μm . If desired, dispersing machine such as homogenizer may be used. After this, inside the system is substituted with nitrogen and heated and polymerized. Temperature of reaction is preferably 60 to 100°C and the duration of reaction is preferably 3 to 10 hours. After the reaction is complete, filtering, washing with water and drying are provided and curing promoter containing fine particles are obtained (microcapsule type phosphoric curing promoter).

[0011] For polymerization initiator, azo compound such as v-70, V-68, V-65, V-60, V-59, V-40 and V-601 (each are made by Wako Junyaku Co. Ltd.), organic peroxide such as benzoyl peroxide, o-methyl benzyl peroxide, lauryl peroxide, t-butyl peroxy pivalate, t-butyl peroxy-isobutylate and cumene hyde peroxide are generally listed. The polymerization initiator is used at the rate of 0.1 to 5 weight parts against 100 weight parts monomer, more preferably 0.05 to 1 weight parts.

[0012] In the aqueous medium, such as dispersant is added and dispersion system is stabilized. Dispersant is not limited while dispersing (stabilizing) effect is present, examples are nonionic surfactant, such as polyoxy ethylene lauryl ether, polyoxy ethylene oil ether, polyoxy ethylene nonyl phenyl ether, sorbitane mono laurate, sorbitane tristearate, polyoxy ethylene sorbitane monolaurate, sorbitane tristearate, polyoxy ethylene sorbitane monolaurate, polyoxy sorbitane monooleate,

[0013] anionic surfactant such as lauryl sodium sulfate and dodecyl benzene sodium sulfonate, cationic surfactant such as lauryl trimethyl ammonium chloride, stearyle trimethyl ammonium chloride, water soluble polymers such as polyvinyl alcohol, sodium

polyacrylate, polyvinyl pyrrolidone, carboxymethyl cellulose. More than two kinds of these dispersants may be combined and used.

[0014] Microcapsule type phosphoric curing agent of this invention are mixed into epoxy resin composition which is supposed to be cured. Epoxy resin composition has epoxy resin and curing agent as primary components and can be mixed with inorganic filler, pliability adding agent, organic filler, solvent diluent, pigment, flame retardant, releasing agent, silane coupling agent and titanitic coupling agent.

[0015] For epoxy resin, it is not especially limited as far as it is a composition which has more than two epoxy groups in a molecule and examples are an epoxy resin of glycidyl ether group such as glycidyl ether of bisphenol A, glycidyl ether of bisphenol F, glycidyl ether of resorcin, glycidyl ether of glycerin, glycidyl ether of polyalkylene oxide, glycidyl ether of bisphenol A bromide and their oligomers,

[0016] and furthermore, phenols which is represented by such as glycidyl ether of phenol novolac, ortho cresols and/or naphthols and formalins, epoxy of condensation with aliphatic groups, aromatic group aldehyde group or ketons, alicyclic epoxy resins such as alicyclic diepoxy acetal, alicyclic diepoxy agipate and alicyclic diepoxy carboxylate.

[0017] Additionally, epoxy resin of glycidyl ester group such as diglycidyl ester phthalate, diglycidyl ester tetra hydro phthalate, diglycidyl ester hexa hydro phthalate, glycidyl amine type epoxy resins such as N,N-diglycidyl aniline, tetra glycidyl amino diphenyl methane, heterocyclic epoxy resin, hydantoin epoxy resin, triglycidyl isocyanurate are listed and these epoxy resins can be used together.

[0018] Curing agent is not especially limited as far as it is a generally used, curing agent, amine type curing agent, anhydride

type curing agent and phenol type curing agent are listed for examples. Concretely, aliphatic diamine group, aliphatic polyamine group, aliphatic polyamines containing aromatic ring, alicyclic and ring form polyamines, aromatic primary amines, aliphatic anhydride, alicyclic anhydride, aromatic group anhydride, halogen group anhydrides, triphenol, phenol novolac and cresol novolac are listed for examples.

Also, these curing agents can be combined and used.

[0019] The amount of curing agent used in the epoxy resin composition of this invention, does not have a specific limitation, however, 0.1 to 2.0 equivalent to the amount of epoxy in epoxy resin is preferable, more preferably, it is 0.3 to 1.5 equivalent. Also, the curing promoter contained in microcapsule type phosphoric curing promoter is mixed at the rate of 0.05 to 5.0 weight parts against 100 weight parts epoxy resin, more preferably, 0.07 to 3.0 weight %. Epoxy resin composition of this invention can be obtained by mixing each ingredient homogeneously.

[0020] The epoxy resin composition of this invention is cured by a similar method with traditionally known methods and a cured product of epoxy resin composition can be easily obtained. For example, components of epoxy resin composition of this invention are mixed homogeneously as needed, by using such as kneader, extruder and roll and are melted depending on the need and formed by injection or transfer molding machine and curing product is obtained by heating furthermore for 0.5 to 1 hour at 80 to 200 °C.

[0021] Also, the epoxy resin composition of this invention is mixed with solvent and soaked to the substrate such as glass fiber, glass cloth, carbon fiber, polyester fiber, polyamide fiber, alumina fiber and paper then heated and dried and pre-preg is obtained, then it is heat pressed and cured

product can be obtained. Also, making into layered plate by regular varnish preparation, soaking, drying, pre-impregnating, layering and curing is possible. Furthermore, microcapsule type phosphoric curing promoter of this invention can be added with solid epoxy resin, aromatic group amine, polycarboxylic acid, and its anhydride, carboxylic acid hydrazide, curing agent such as dicyan diamide, pigment and leveling agent and kneaded by such as heated roll and kneader then classified and pulverized into powder paint and it is coated to adherent with electrostatic coating and fluid dipping methods, then heated, dissolved and cured and the coated film can be obtained. Epoxy resin composition of this invention is excellent in storing in one part at ordinary temperature and there is almost no effect on heat curing property and physical property of cured product by capsule film material and it can be utilized in the field of painting, electrical, civil engineering and adhesion.

[0022] Following is the explanation of this invention by referring to the Embodiment Examples.

[0023] Embodiment Example 1

Preparation of hydrophobic microcapsule material

10 weight parts triphenyl phosphine, 16 weight parts methyl methacrylate, 16 weight parts styrene, 8 weight parts ethylene glycol dimethacrylate, 0.025 weight parts V-60 and 0.025 weight parts V-40 were mixed at room temperature.

[0024] Preparation of aqueous medium
200 weight parts water, 0.2 weight parts Neoprex No. 6F (dodecyl benzene sodium sulfonate, made by Kao Co.Ltd.), 0.125 weight parts polyvinyl alcohol (made by Kurare Co., Ltd.) were mixed.

[0025] Turning into microcapsule
Above mentioned material for microcapsule and aqueous medium were mixed in a sealed container and dispersed while stirring with mixing blade at the speed of 500 r.p.m..

After the inside of the container was substituted by nitrogen, it was let react for 4 hours at 60°C. After the reaction was complete, the solution was filtered, washed with water and dried, then 30 weight parts microcapsules with average particle diameter of 50µm (microcapsule type phosphoric curing promoter) were obtained.

[0026] Measuring of storage stability and physical property of cured product
100 weight parts Epicoat 828 (bisphenyl A type epoxy resin, made by Yuka Shell Epoxy Co.Ltd.), 91 weight parts Rikashid MT-500 (methyl tetra hydro anhydrous phthalate, made by Shin Nippon Rika Co., Ltd.), 7.7 weight parts microcapsule prepared above were mixed and one part type epoxy resin composition was prepared. Storage stability of this composition was measured by Gel Time Tester No.153 (made by Yasuda Seiki Co., Ltd.) at 50°C and the time of gelling was 600,000 seconds. (if gelling time was more than 300,000 seconds, it is treated as good and if it is less than 60,000 seconds, it is regarded as no good, hereafter.) Also, Tg point (glass transition temperature) of the cured product which was hardened for 3 hours at 150°C, was measured by using a thermal machine tester (TMA-7000, made by Shinku Rikoh

co., Ltd) and the result was 135°C.

[0027] Embodiment Example 2 through 14
Core material and ethylene type monomer were changed as shown in Table 1 and other part was kept as same with Embodiment Example 1 and microcapsule was prepared and storage stability was measured and the storage stability of each one was all good. Also, when Tg point of the cured product was measured, effect to Tg point of the cured product by turning the curing promoter into microcapsule was hardly noticed.

[0028] Legend

MMA: methyl methacrylate

St: styrene

t-BMA: t-butyl methacrylate

Vac; vinyl acetate

EGDM: ethylene glycol dimethacrylate

DVB: divinyl benzene

TPP: triphenyl phosphine

TBP: tributyl phosphine

TTP: tritryl phosphine

DPPM: bis(diphenyl phosphino) methane

TPP-TPB: triphenyl phosphine-triphenyl borane

PP: phenyl phosphine

DPP: diphenyl phosphine

[0029]

[Table 1]

Table 1 (1) (numbers show weight parts in the table)

Embodiment Example	2	3	4	5	6	7	8	9	10
MMA		19	16		16	16	12	16	
St	16	19			16	16	12		20
t-BMA	16		16	32					
VAc								16	12
EDGM	8	9.5	8	8	8	8	6		6
DVB								8	2
TPP	10	2.5	10	10			20	10	10
TBP					10				
TTP						10			
Storage stability	good	good	good	good	good	good	good	good	good

[0030]

[Table 2]

Table 1 (2) (numbers show weight parts in the table)

Embodiment Ex.	11	12	13	14
MMMA	16	16	16	16
St	16	16	16	16
EGDM	8	8	8	8
DPPM	10			
TPP-TBP		10		
PP			10	
DPP				10
Storage stability	good	good	good	good

[0031] Comparative Example 1

100 weight parts Epicoat 828 (bisphenyl A type epoxy resin, made by Yuka Shell Epoxy Co.Ltd.), 91 weight parts Rikashid MT-500 (methyl tetra hydro anhydrous phthalate) and 1 weight part TPP were mixed and storage stability was measured and the result was no good. Also, Tg point of cured product which hardened this one part epoxy resin composition before storage for 3 hours at 150°C was measured and the result was 137°C.

[0032]

[Effect of the invention] By mixing microcapsule type phosphorous group promoter of this invention into epoxy resin composition,

maintaining the storage stability for a long time is possible and the effect on physical property of the cured product is small. Therefore, microcapsule type phosphoric curing promoter is mixed into epoxy resin composition and it is widely used in the applications in painting, electrical material, civil engineering and adhesive. Furthermore, microcapsule type phosphoric curing promoter can be also used in two part, thermally curing resin composition such as urethane resin and silicon resin to initiate curing by mixing primary and secondary agents.

(51) Int.Cl⁵
BOIJ 13/14

ID Code Office control number FI

Location to show technology

2/7/4 (Item 4 from file: 351)
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009849030

WPI Acc No: 1994-128886/ 199416

Microcapsule curing accelerator for polyepoxy resin - comprises core of phosphorus-based curing accelerator and shell of ethylene polymer

Patent Assignee: NIPPON KAYAKU KK (NIPK)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 6073163	A	19940315	JP 93165049	A	19930611	199416 B
------------	---	----------	-------------	---	----------	----------

JP 3308347	B2	20020729	JP 93165049	A	19930611	200256
------------	----	----------	-------------	---	----------	--------

Priority Applications (No Type Date): JP 92191348 A 19920626

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

JP 6073163	A	5	C08G-059/40	
------------	---	---	-------------	--

JP 3308347	B2	5	C08G-059/40	Previous Publ. patent JP 6073163
------------	----	---	-------------	----------------------------------

Abstract (Basic): JP 6073163 A

Curing accelerator comprises a core of P-based curing accelerator and a shell component of a polymer mainly of ethylenic monomer. Also claimed is epoxy resin compsn. comprising epoxy resin, curing agent and curing accelerator; and cured prod. of the epoxy resin compsn.

USE/ADVANTAGE - Used in paints, electric material, civil engineering material, and adhesives. Usable for 2-liq. type heat-curable resin compsn. (e.g., urethane resin or silicon resin). Product gives longer storage stability without affecting the properties of the cured prods.

In an example, hydrophobic microcapsule material of triphenylphosphine, MMA, polymerisation initiator 'V-60' and 'V-40' (RTM) were mixed at room temp. Aq. medium of water, Na-dodecylbenzene sulphonate, PVA were mixed. The above two were mixed and dispersed by agitation at 500 rpm; reacted at 60 deg.C for 4 hrs. Product microcapsule dia. was 50 micron. One-liq. type epoxy resin compsn. was prepd. by mixing bisphenol A type epoxy resin, methyltetrahydromaleic anhydride and above microcapsules. Storage stability was 600,000 sec at 50 deg.C. Tg of the cured product (150 deg.C for 3 hrs.) was 135 deg.C.

Dwg.0/0

Derwent Class: A14; A21; A82; A85; E11; G02; X12

International Patent Class (Main): C08G-059/40

International Patent Class (Additional): B01J-013/02; B01J-013/14

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-73163

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/40	NKK	8416-4 J		
	N J L	8416-4 J		
B 0 1 J 13/02		6345-4 G	B 0 1 J 13/02	L
		6345-4 G		B

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-165049

(22)出願日 平成5年(1993)6月11日

(31)優先権主張番号 特願平4-191348

(32)優先日 平4(1992)6月26日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72)発明者 森 哲

群馬県高崎市岩鼻町239

(72)発明者 野路 稔

群馬県高崎市城山町2-11-6

(54)【発明の名称】 マイクロカプセル型硬化促進剤、これを含むエポキシ樹脂組成物及びその硬化物

(57)【要約】

【構成】 芯物質がリン系硬化促進剤であり、該芯物質を包含する殻壁成分がエチレン型単量体を主重合成分とする重合体から成るマイクロカプセル型リン系硬化促進剤及び、これと、エポキシ樹脂及び硬化剤を必須成分とするエポキシ樹脂組成物及びその硬化物。

【効果】 本発明のマイクロカプセル型リン系硬化促進剤を含有するエポキシ樹脂組成物は、常温一液保存性、加熱使用時の硬化性及び硬化物の物性を高レベルで達成できるので、塗料、電気、土木、接着分野で応用可能である。さらに、該マイクロカプセル型リン系硬化促進剤は、ウレタン樹脂、シリコン樹脂等にも応用可能である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芯物質がリン系硬化促進剤であり、該芯物質を包含する殻壁成分がエチレン型単量体を主重成分とする重合体から成るマイクロカプセル型リン系硬化促進剤。

【請求項2】 エポキシ樹脂、硬化剤及び請求項1記載のマイクロカプセル型リン系硬化促進剤を必須成分とすることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 請求項2記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、マイクロカプセル型リン系硬化促進剤及び、これを含有し、常温での一液保存性と硬化物の物性に優れるエポキシ樹脂組成物及びその硬化物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 エポキシ樹脂に代表されるような、主剤と副剤の混合により硬化を開始する二液型熱硬化性樹脂は、優れた反応性、バランスの取れた物性を有する。そのため、自動車や缶類の塗装分野、封止材や積層板等の電気分野、土木、接着分野等、広範囲で利用されている。しかし、主剤と副剤が接触により容易に硬化を開始するため、その保存法は通常、常温二液分離型、または冷蔵（冷凍）一液型保存法が採用されている。常温二液分離型保存法は、使用直前に必要量計り取り、混合しなければならず操作が煩雑である。一方、低温一液保存法は保存コストの面で不利である。

【0003】 そこで、永年、常温で一液保存が可能なエポキシ樹脂組成物が望まれており、その方法も多数検討されている。中でも組成物の一要素をマイクロカプセル化し、常温での一液保存を達成する方法が有望である。例えば、特開平3-182520に開示されているような硬化剤のマイクロカプセル化が行われてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 アミン系硬化剤等をマイクロカプセル化する場合、水への溶解度が大きいものはマイクロカプセル製造時の分散系が安定せず、含有濃度が高い安定なカプセル体が得にくい。従って、常温一液保存性が達成されても、樹脂組成物へのカプセル体の添加量を増大させなければならず、カプセル膜材が硬化物の物性に与える影響が大きい。現状では、常温一液保存性、加熱使用時の硬化性及び硬化物の物性の三点を高レベルで達成しているエポキシ樹脂はない。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、かかる問題を解決するためになされたものであって、水への溶解度が比較的小さいリン系硬化促進剤を芯物質とするため、硬化促進剤の含有濃度が高いマイクロカプセルを安定に得ることができる。それにより、常温一液保存性（エポキ

2

シ樹脂や硬化剤には、軟化点が高く常温で固体状態で存在するものもあるが、ここでは、固液の区別なく、エポキシ樹脂、硬化剤及び硬化促進剤等を混合したものを“一液”という。）、加熱使用時の硬化性及び硬化物の物性の三点を高レベルで達成できる。すなわち、本発明は、（1）芯物質がリン系硬化促進剤であり、該芯物質を包含する殻壁成分（カプセル膜材）がエチレン型単量体を主重成分とする重合体からなるマイクロカプセル型リン系硬化促進剤、及び（2）エポキシ樹脂、硬化剤及び上記（1）記載のマイクロカプセル型リン系硬化促進剤を必須成分とするエポキシ樹脂組成物、及び（3）上記（2）記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物、に関する。

【0006】 本発明において、マイクロカプセル化すべきリン系硬化促進剤としては、有機ホスフィン化合物、例えば、第一ホスフィン、第二ホスフィン、第三ホスフィン、より具体的には、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、ブチルホスフィン等のアルキルホスフィン、フェニルホスフィン、ジメチルホスフィン、ジエチルホスフィン、ジプロピルホスフィン、ジアミルホスフィン等のジアルキルホスフィン、ジフェニルホスフィン、メチルフェニルホスフィン、エチルフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、アルキルジフェニルホスフィン、ジアルキルフェニルホスフィン、トリペンジルホスフィン、トリトリルホスフィン、p-スチリルホスフィン、トリス（2, 6-ジメトキシフェニル）ホスフィン、トリ-4-メチルフェニルホスフィン、トリ-4-メトキシフェニルホスフィン、トリ-2-シアノエチルホスフィン等、

【0007】 ホスフィノアルカン化合物、例えばビス（ジフェニルホスフィノ）メタン、1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、1, 4-（ジフェニルホスフィノ）ブタン等、その他、トリフェニルホスフィン-トリフェニルボラン、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート等が例示され、特に限定されない。

【0008】 マイクロカプセル化する膜材（殻壁成分）である重合体を製造するのに用いるエチレン型単量体としては、（メタ）アクリル系単量体、例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、イタコン酸エステル、クロトン酸エステル等（これらエステルとしては、例えば炭素数1～8のアルキルエステルや、このアルキルエステルのアルキル基がフェニル基等の置換基を有するもの等が挙げられる。）その他、スチレン、 α -メチルスチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル等の単官能性単量体及び、多官能性単量体、例えばエチレングリコー

3

ルジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、メチレンビス(メタ)アクリルアミド等が例示される。

【0009】これらの単量体は、所望の特性を得るために、通常2種類以上併用する。特に単官能性単量体の一部多官能性単量体を加えて架橋するのが好ましい。この場合の使用割合は、単官能性単量体50~95重量%、多官能性単量体5~50重量%が好ましい。また、芯物質1重量部に対して、使用するエチレン型単量体は好ましくは1~49重量部より好ましくは1~19重量部である。

【0010】マイクロカプセルの製造法は種々挙げられるが、通常の懸濁重合法又は乳化重合法に則ることができる。具体的には、リン系硬化促進剤、単量体及び重合開始剤等を予め混合し疎水性カプセル材料とし、それを分散剤、必要により電解質、無機微粉末等を配合した水性媒体中に添加、撹拌し分散粒子を得る。ここで、撹拌羽根の回転数や分散(安定)剤の添加量を調整することによって、マイクロカプセルの平均粒径が0.1~500μm、より好ましくは1~100μmとなるようにする。もちろん、所望によりホモジナイザー等の分散機を用いてもよい。その後、必要に応じ系内を窒素置換し、加熱重合反応させる。反応温度は、60~100℃が好ましく、反応時間は3~10時間が好ましい。反応終了後、ろ過、水洗、乾燥し、硬化促進剤含有微粒子(本発明のマイクロカプセル型リン系硬化促進剤)を得る。

【0011】重合開始剤としては、一般的には、アゾ化合物、例えば、V-70、V-68、V-65、V-60、V-59、V-40、V-601(いずれも和光純薬製)等や、有機過氧化物、例えば、ベンゾイルパーオキシド、o-メチルベンジルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、クメンハイドロパーオキシド等が例示される。重合開始剤の使用量は、単量体100重量部に対して0.01~5重量部、より好ましくは0.05~1重量部である。

【0012】水性媒体中には、分散剤等を加え、分散系を安定化する。分散剤としては分散(安定)作用があるものならば特に限定されないが、非イオン性界面活性剤、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ソルビタンモノラウレート、ソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシソルビタンモノオレート等、

【0013】陰イオン性界面活性剤、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等、陽イオン性界面活性剤、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチル

4

アンモニウムクロライド等、水溶性高分子化合物、例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース等が例示される。これらの分散剤は、二種類以上併用してもよい。

【0014】本発明のマイクロカプセル型リン系硬化促進剤は、硬化すべきエポキシ樹脂組成物に配合する。エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と硬化剤を主成分とし、使用目的に応じて、無機充填剤、加とう性付与剤、有機充填剤、溶媒、希釈剤、顔料、難燃剤、離型剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等を配合することができる。

【0015】エポキシ樹脂としては、一分子中にエポキシ基を二つ以上持つ化合物ならば特に限定されないが、グリシジルエーテル系のエポキシ樹脂、例えば、ビスフェノールAのグリシジルエーテル、ビスフェノールFのグリシジルエーテル、レゾルシンのグリシジルエーテル、グリセリンのグリシジルエーテル、ポリアルキレンオキシドのグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAのグリシジルエーテル及びそれらのオリゴマー、

【0016】さらにフェノールノボラックのグリシジルエーテル等に代表されるような、フェノール類、オルトクレゾール類及び/又はナフトール類等とホルマリン類、脂肪族や芳香族アルデヒド類或はケトン類との縮合体のエポキシ化物、脂環式エポキシ樹脂、例えば、アリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジバート、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート等が例示される。

【0017】その他、グリシジルエステル系のエポキシ樹脂、例えば、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヘドロフタル酸ジグリシジルエステル等、グリシジリアミン系エポキシ樹脂、例えば、N,N-ジグリシジリアニン、テトラグリシジリアミノジフェニルメタン、複素環式エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、トリグリシジリスシアヌレート等が例示され、これらエポキシ樹脂は併用してもよい。

【0018】硬化剤としては、一般に使用されている硬化剤ならば特に限定されないが、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤等が例示される。具体的には、脂肪族ジアミン類、脂肪族ポリアミン類、芳香環を含む脂肪族ポリアミン類、脂環式及び環状ポリアミン類、芳香族第一アミン類等、脂肪族酸無水物類、脂環式酸無水物類、芳香族酸無水物類、ハロゲン系酸無水物類等、トリスフェノール、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が例示される。またこれらの硬化剤は併用も可能である。

【0019】本発明のエポキシ樹脂組成物における硬化剤の使用量は、特に制限はないが、エポキシ樹脂中のエポキシ1当量に対して、0.1~2.0当量が好まし

く、より好ましくは0.3~1.5当量である。また、マイクロカプセル型リン系硬化促進剤は、含有される硬化促進剤量が、エポキシ樹脂100重量部に対して、好ましくは0.05~5.0重量部、より好ましくは0.07~3.0重量部になるように配合する。本発明のエポキシ樹脂組成物は、各成分を均一に混合することにより得ることができる。

【0020】本発明のエポキシ樹脂組成物は、従来知られている方法と同様の方法で硬化させ容易にエポキシ樹脂組成物の硬化物を得ることができる。例えば、本発明のエポキシ樹脂組成物の成分を必要に応じてニーダー、押し出し機、ロール等を用いて均一に混合した後、必要に応じて溶解し、注型あるいはトランスファー成型機等を用いて成型し、さらに、80~200℃で0.5~10時間加熱することにより硬化物を得ることができる。

【0021】また、本発明のエポキシ樹脂組成物は溶剤と混合して、ガラス繊維、ガラス布、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙等の基材に含浸させた後加熱乾燥して得たプリプレグを、熱プレス成型して硬化物を得ることもできる。また、一般的なワニス調製、含浸、乾燥、プリプレグ化、積層、硬化により積層板とすることも可能である。さらに、本発明のマイクロカプセル型リン系硬化促進剤は、固形エポキシ樹脂、芳香族アミン、ポリカルボン酸及びその酸無水物、カルボン酸ヒドライド、ジシアンジアミド等の硬化剤、顔料及びレベリング剤等を加えて、熱ロールやニーダーで練り混ぜ、その後分級粉碎し粉体塗料とし、静電塗装法や流動浸漬法で被着体に塗布し、加熱、溶解、硬化後、塗膜を得ることもできる。本発明のエポキシ樹脂組成物は、常温一液保存性に優れ、加熱硬化性及び硬化物の物性へのカプセル膜材による影響は殆どなく、塗装、電気、土木、接着の各分野において利用することができる。

【0022】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を説明する。

【0023】実施例1

疎水性マイクロカプセル材料の調製

トリフェニルホスフィン10重量部、メタクリル酸メチル16重量部、スチレン16重量部、エチレングリコールジメタクリレート8重量部、V-60、0.025重量部、V-40、0.025重量部を室温で混合した。

【0024】水性媒体の調製

水200重量部、ネオベレックス No. 6F（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、花王（株）製）0.2重量部、ポリビニルアルコール（クラレ（株）製）0.125重量部を混合した。

【0025】マイクロカプセル化

表1 (1)

(表中、数字は重量部を示す)

実施例	2	3	4	5	6	7	8	9	10
MMA	19	16			16	16	12	16	

上記のマイクロカプセル材料と水性媒体を密封容器内で混合し、攪拌羽根で500 r. p. m. で攪拌しながら分散した。容器内を窒素置換した後、60℃で4時間反応した。反応終了後、溶液をろ過、水洗、乾燥し平均粒径50μmのマイクロカプセル（本発明のマイクロカプセル型リン系硬化促進剤）を30重量部得た。

【0026】貯蔵安定性及び硬化物の物性の測定

エビコート828（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ（株）製）100重量部、リカシッドMT-500（メチルテトラヒドロ無水フタル酸、新日本理化（株）製）91重量部、上記で調製したマイクロカプセル、7.7重量部を混合して一液型エポキシ樹脂組成物を調製した。この組成物の貯蔵安定性をゲルタイムテスターNo. 153（安田精器（株））により、50℃で測定したところそのゲル化時間は600、000秒であった。（以後、50℃でのゲル化時間が300、000秒以上のものを良、60、000秒未満のものを不良とする。）また、この組成物を150℃で3時間硬化した硬化物のTg点（ガラス転移温度）を熱機械試験機（TMA-7000、真空理工（株））を用いて測定したところ、135℃であった。

【0027】実施例2~14

芯物質、エチレン型単量体を表1に示したように変更し、それ以外は実施例1と同様にしてマイクロカプセルを調製し、貯蔵安定性の測定を行なった所、それらの貯蔵安定性はいずれも良であった。又、硬化物のTg点を測定したところ、硬化促進剤をマイクロカプセル化したことによる硬化物のTg点への影響は、いずれの場合もほとんど認められなかった。

【0028】表1中の略号の説明

MMA：メチルメタクリレート

St：スチレン

t-BMA：t-ブチルメタクリレート

VAc：酢酸ビニル

EGDM：エチレングリコールジメタクリレート

DVB：ジビニルベンゼン

TPP：トリフェニルホスフィン

TBP：トリブチルホスフィン

TTP：トリトリルホスフィン

DPPM：ビス（ジフェニルフォスフィノ）メタン

TPP-TPB：トリフェニルフォスフィン-トリフェニルボラン

PP：フェニルホスフィン

DPP：ジフェニルホスフィン

【0029】

【表1】

7									8
St	16	19			16	16	12		20
t-BMA	16		16	32					
VAc								16	12
EGDM	8	9.5	8	8	8	8	6		6
DVB								8	2
TPP	10	2.5	10	10			20	10	10
TBP					10				
TTP						10			
貯蔵安定性	良	良	良	良	良	良	良	良	良

【0030】

10【表2】

表1(2) (表中、数字は重量部を示す)

実施例	11	12	13	14
MMA	16	16	16	16
St	16	16	16	16
EGDM	8	8	8	8
DPPM	10			
TPP-TBP		10		
PP			10	
DPP				10
貯蔵安定性	良	良	良	良

【0031】比較例1

エピコート828(ビスフェノールA型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ(株)製)100重量部、リカシッドMT-500(メチルテトラヒドロ無水フタル酸、新日本理化(株)製)91重量部、TPP1重量部を混合し、貯蔵安定性を測定したところ不良であった。また、貯蔵前のこの一液型エポキシ樹脂組成物を150℃で3時間硬化した硬化物のTg点を測定したところ、137℃であった。

【0032】

【発明の効果】本発明のマイクロカプセル型リン系効果

促進剤をエポキシ樹脂組成物に配合することにより、貯蔵安定性を長期間保持することが可能であり、かつ硬化物の物性に与える影響は少ない。従って、本発明のマイクロカプセル型リン系硬化促進剤をエポキシ樹脂組成物に配合し、塗料、電材、土木、接着等広範囲の用途に利用可能である。更に、本発明のマイクロカプセル型リン系硬化促進剤は、エポキシ樹脂に限らず主剤と副剤の混合により硬化を開始するような二液型熱硬化製樹脂組成物、例えば、ウレタン樹脂、シリコン樹脂等にも応用が可能である。

30

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

識別記号

片内整理番号

FI

技術表示箇所

B01J 13/14

this page blank (uspro)